Université Mohammed FACULTE DES SCIENCES RABAT ***EXAMENS*** Centre (Fac Centre / An. 1 / An. 2) .... Salle / Amphi. : .... Date :	NOM : .... Prénom : .... Né(e) le : .../...../........ à .... année du ...... cycle de : .... Epreuve de :	N° d'examen .... NOTE

IMPORTANT : Sous peine d'annulation de sa copie, l'étudiant(e) ne doit omettre aucun des renseignements demandés ci-dessus et doit signer lisiblement à la fin de sa composition

Filière SMC4 - M22

Cristallographie et cristallochimie I

Corrigé contrôle finale 2015-16 **Durée 1h30**

* Aucun document n'est permis
* Les GSM et les calculatrices programmables sont strictement interdits,
* La copie d'examen doit être bien soignée: écriture lisible, figures propres et claires avec axes et légendes.

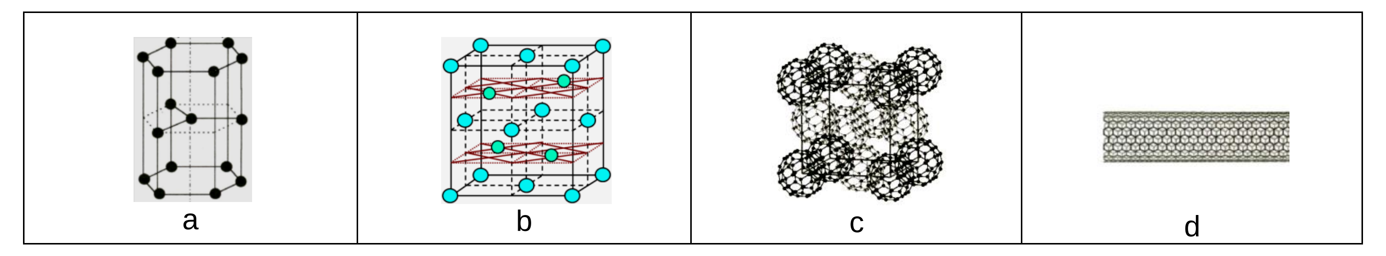
I- questions de cours / 3,5 Points

1- Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz ?

- les liaisons métalliques, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van Der Waals.

Les liaisons de Van Der Waals existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz.

2- Identifier les variétés allotropiques du carbone suivantes, préciser la nature de toutes des liaisons qui assurent la cohésion du cristal, l'état d'hybridation et la coordinence des atomes de carbone?



4 variétés allotropiques du carbone			
	Identification	**Nature des liaisons**	**Etat d'hybridation / Coordinence**
a	carbone graphite structure covalente bidimensionnelle	- liaisons covalentes à l'intérieur des plans, - liaisons Van Der Waals entre les plans.	C hybridé sp^2 Coordinence: 3
b	carbone diamant structure covalente tridimensionnelle	liaisons covalentes tridimensionnelles	C hybridé sp^3 Coordinence: 4
c	Fullerène C60 de structure moléculaire. La molécule C60 est composée d'anneaux hexagonaux liés contenant des anneaux pentagonaux. La molécule a une structure similaire à un ballon de foot et occupe les nœuds d'un réseau CFC.	- liaisons covalentes à l'intérieur des molécules C60, - liaisons Van der Waals entre les molécules. C60.	C hybridé sp^2 Coordinence: 3
d	Nanotube de carbone: feuillet graphitique replié sur lui-même.	- liaisons covalentes à l'intérieur des tubes, - liaisons Van Der Waals entre les tubes.	C hybridé sp^2 Coordinence: 3

Pr. N. EL Jouhari

II Etude du cobalt métallique / 7 Points

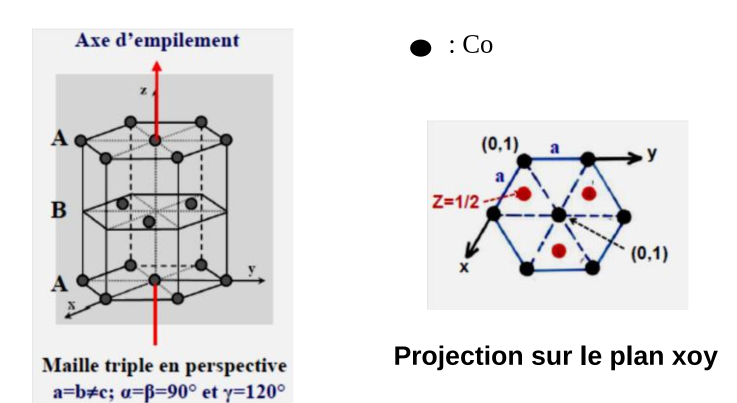
Le cobalt métallique présente 2 variétés allotropiques, la variété Coα hexagonale compacte et la variété Coβ cubique à faces centrées.

Pour la variété hexagonale Coα :

1- Donner la relation entre les paramètres a, b et c et les angles α, β, γ.
2- Représenter la maille triple en perspective.
3- Sur la maille représenter la direction d'empilement et la succession des plans compacts.
4- Donner la projection sur le plan (xoy).
5- Déterminer la coordinence du cobalt.
6- Calculer la multiplicité de la maille triple (détailler le calcul).
7- Calculer les paramètres a et c de la maille.
8- Calculer la masse volumique ρ_α de Coα.
9- La masse volumique de la variété CFC étant ρ_β = 8,86g/cm3, comparer et discuter.

Données: Rayon Co: r=1.25Å, Masse molaire de Co=58.93g/mol, Nombre d'Avogadro=6,02 10^{23}

1-, 2-, 3-, 4- :



Projection sur le plan xoy

Maille triple en perspective

5- Coordinence du cobalt = 6 + 3 + 3 = 12

6- multiplicité de la maille triple: $m = 3 + 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} = 6$

7- Calcul de a et c :

Dans l'HC les atomes étant tangents selon l'arête a :

a = 2r = 2 x 1,25 = 2,5 Å

$c/a = \sqrt{8}/\sqrt{3} \Rightarrow c = a\sqrt{8}/\sqrt{3} = 2{,}5 \times 1.633 = 4{,}0825$ Å

8- Calcul de la masse volumique (Masse molaire de Co = 58.93g/mol)

$$\rho_\alpha = \frac{z\,M_{Co}}{N\,V_{maille}} = \frac{z \times M_{Co}}{6.02\ 10^{23}\ a^2\ c\ \sin 120°}$$

$$\rho_\alpha = \frac{6 \times 58.93}{6.02\ 10^{23}\ 3 \times 2{,}5^2\ 4{,}0825\ 10^{-24} \sin 120°} = 8.86\ g/cm^3$$

9- $\rho_\alpha = \rho_\beta$

Pr. N. EL Jouhari

III Etude de la structure ZnS blende / 9,5 Points

ZnS blende cristallise avec une structure cubique. Les coordonnées réduites étant:

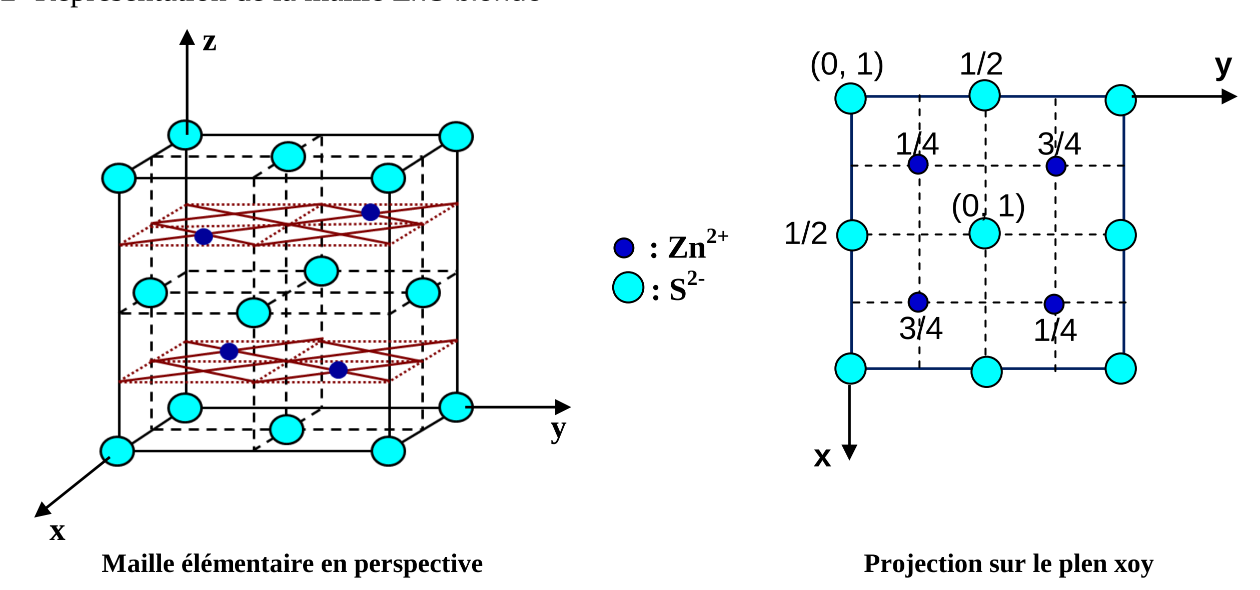
S^{2-}: (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Zn^{2+}: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4)

1- Quelle est la nature de la liaison dans ZnS blende ?
2- Représenter la maille élémentaire en perspective et donner sa projection sur le plan xoy.
3- Quel est le mode de réseau formé par les anions et les cations ?
4- Quel est la nature des sites occupés par le zinc ? Comment se répartissent les ions Zn^{2+} dans ces sites? Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?
5- Calculer le nombre de motifs par maille (détailler le calcul).
6- Donner la relation générale de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique selon le modèle électrostatique de Born-Landé.
7- Calculer l'énergie réticulaire de ZnS blende dans ce modèle.
8- Sachant que le zinc et le soufre sont des solides monoatomiques dans les conditions standards, établir un cycle de Born-Haber.
9- En déduire l'énergie réticulaire de ZnS blende.
10- Comparer et discuter les résultats obtenus par les deux méthodes.

Données numériques	**Données thermodynamiques**
Paramètre de maille de ZnS: a=5.40Å Facteur de Landé: n = 9 $\frac{e^2 N}{4\pi\varepsilon_0}$ = 332.326 Kcal/mole Constante de Madelung: M=1.638	$\Delta H°_f(ZnS)$ = -206 KJ/mole $\Delta H°_{sub}(Zn)$ = 123 KJ/mole $\quad$ $\Delta H°_{sub}(S)$ = 278.8 KJ/mole $Zn(g) \rightarrow Zn^{2+}(g) + 2e$ $\quad$ $\Delta H°_i$ =2268.8 KJ/mole $S(g) + 2e \rightarrow S^{2-}(g)$ $\quad$ $\Delta H°_a$ =610.8 KJ/mole 1 Calorie = 4.18 Joule

1- La liaison Zn-S est ionique avec un caractère covalent non important.

2- Représentation de la maille ZnS blende



Maille élémentaire en perspective $\qquad$ **Projection sur le plen xoy**

3- les anions et les cations forment 2 sous réseaux CFC décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube cad par une translation de type (1/4 1/4 1/4).

4- Nature des sites occupés par Zn^{2+} : sites tétraédriques formés par S^{2-}.

- Zn^{2+} occupe 50% des sites [4] en quinconce.
- Coordinence de Zn^{2+} = 4
- Coordinence de S^{2-} = 4

5- Nombre de motifs ZnS par maille :

Nombre de (Zn^{2+}) = 4
Nombre de (S^{2-}) = 8x1/8 + 6x1/2 = 4
Donc z = 4 motifs ZnS/maille

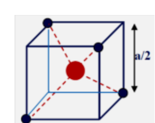
6- Relation de l'énergie réticulaire dans le modèle électrostatique de Born-Landé.

$$E_{ret} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\varepsilon_0 \, d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Avec:

z, z': valeurs absolues des charges portées par l'anion et le cation,
e: charge d'un électron,
ε_0 : permittivité du vide,
N: nombre d'Avogadro,
M: constante de Madelung,
n: facteur de Landé,
di:distance interionique cation-anion dans le cristal.

7- Calcul de l'énergie réticulaire dans ce modèle.



$d_i = a\sqrt{3}/4 = 5.40 \times \sqrt{3}/4 = 2.34Å$
$z = z' = 2$

$$E_{ret} = \frac{2 \times 2 \times 332.326 \times 1.638}{2.34} \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \mathbf{827.12 Kcal/mole}$$

8- Cycle de Born-Haber.

Zn (s) + S (s) —— **ΔH°$_f$ (ZnS)** ——> ZnS (s)

Zn (s) —— **ΔH°$_{sub}$(Zn)** ——> Zn (g) —— **ΔH°$_i$** ——> Zn^{2+} (g)

S (s) —— **ΔH°$_{sub}$(S)** ——> S (g) —— **ΔH°$_a$** ——> S^{2-}(g)

ZnS (s) —— **Eret** ——> Zn^{2+} (g) + S^{2-}(g)

9- Loi de Hess: Eret= $-\Delta H°_f(ZnS) + \Delta H°_{sub}(Zn) + \Delta H°_{sub}(S) + \Delta H°_i + \Delta H°_a$

Eret =206 + 123 + 278.8 + 2268.8 + 610.8 = 3487.4KJ/mole

Eret = 834.3Kcal/mole

10- La différence entre les 2 valeurs reflète le caractère iono-covalent de la liaison Zn-S.

Pr. N. EL Jouhari